

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1) Publication number : 03-037071

(43) Date of publication of application : 18.02.1991

(51) Int. Cl.

A61L 27/00

(21) Application number : 01-171435

(71) Applicant : JGC CORP

(22) Date of filing : 03.07.1989

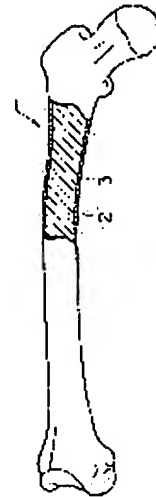
(72) Inventor : SUDA AKIO
HARADA YOSHUJI
HONDA MASASHI

64) HIGH STRENGTH ARTIFICIAL BONE AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an artificial bone with necessary strength and organismic activity and no peeling on a surface layer by coating ceramic with an organismic activity made of hydroxyapatite and a specific additional ceramic on the surface of a ceramic core with high-strength.

CONSTITUTION: A film 3 made of an organismic activity is coated on the surface of a high strength core 2 to constitute an artificial bone 1. Alumina, zirconia and the mixed ceramic raw materials are used for the material of the high strength core 2, and the high strength core with the core strength about 50-60kg/mm² or above is preferably used in particular. The ceramic slurry with organismic activity made of 99-34wt% hydroxyapatite and one or two or more kinds of 1-66wt% additional ceramic selected among alumina, zirconia and titania is coated on a mold with a shape corresponding to the artificial bone 1 by the cast molding method to form a surface layer. Then the ceramic slurry for the high strength core 2 is filled to form a composite body, and the composite body is baked at 1300-1450°C to manufacture the high strength artificial bone 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-37071

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月18日

A 61 L 27/00

K

6971-4C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高強度人工骨材およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-171435

⑰ 出 願 平1(1989)7月3日

⑱ 発 明 者	須 田	昭 男	山形県山形市東山形1丁目5-26
⑲ 発 明 者	原 田	芳 次	宮城県黒川郡富谷町東向陽台2丁目18-11
⑳ 発 明 者	本 田	政 志	宮城県仙台市太白区中田町字鎌ヶ淵111-6
㉑ 出 願 人	日 揮 株 式 会 社		東京都千代田区大手町2丁目2番1号
㉒ 代 理 人	弁 理 士 志 賀 正 武		外2名

明 細 書

1. 発明の名称

高強度人工骨材およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミック製高強度芯材の表面に、ヒドロキシアパタイト99～34重量%と、アルミナとジルコニアとチタニアのうちから選択される1種類あるいは2種類以上の添加セラミック1～66重量%とからなる生体活性セラミックを被覆してなる高強度人工骨材。

(2) 作製すべき人工骨材に対応した形状を有する型に、鋳込み成形法によってヒドロキシアパタイト99～34重量%と、アルミナとジルコニアとチタニアのうちから選択される1種類あるいは2種類以上の添加セラミック1～66重量%とからなる生体活性セラミック泥漿を着肉させて表面層を形成させ、次いで高強度芯材用セラミック泥漿を注入して複合体とし、次いでこの複合体を1300～1450℃で焼成することを特徴とする高強度

人工骨材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、人工骨、人工関節、人工歯根などの生体インプラント材に使用される人工骨材に係わり、特にリン酸カルシウム系化合物を用いた高強度の人工骨材およびその製造方法に関する。

「従来の技術およびその課題」

上記人工骨などの生体インプラント材としては、従来、ステンレス鋼やチタン合金等の金属材料あるいはアルミナ等のセラミック材料が使用されている。

これらのうち金属材料は、機械的強度および成形加工性に優れた材料であるが、生体インプラント材として使用した場合に、電気化学的腐食により金属イオンが溶出したり、摩耗特性が劣るなどの問題があった。

またセラミック材料は、上記金属材料の弊害をもち、体液による腐食も認められず、毒性、アレルギー性、免疫反応等病理学的な面で優れてい

る。

このセラミック材料としては、生体不活性なアルミナあるいはジルコニア、生体活性を有するヒドロキシアパタイト、リン酸カルシウム系ガラス等が用いられている。これらの材料のうち、アルミナは強度、耐摩耗性に優れ、人工骨、人工歯根、人工関節に広く利用されている。またジルコニアはアルミナの約2倍の強度と靱性を有し、人工関節の材料として利用されつつある。しかしアルミナやジルコニアは、生体内で周囲の生体組織に対し不活性であり、また骨組織に対しては線維性コラーゲン膜で覆われ、生体骨と直接結合しない。

骨細胞は、絶えず骨の吸収と増殖を同時に進めているが、アルミナまたはジルコニアが骨に挿入された後、セラミックを通して長時間荷重が加わると、吸収、増殖のバランスがくずれ、骨溶解現象が起こり、その結果、生体骨とセラミックとの間に“ゆるみ”(loosening)が発生することになる。

一方、ヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は、骨、歯を構成する成分であり、生体

素材を溶射またはコーティングして強度改良を図る方法も種々研究がなされており、例えば特開昭59-112908号、特開昭53-118411号、特開昭62-167250号、特開昭61-40884号および特開昭62-231669号公報記載の発明がある。しかしこれらの材料は、表面層の剥離および生体骨への接着性に問題がある。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、一般に人工骨材に必要なとされる強度、すなわち生体骨の2～3倍程度(生体骨強度は約18Kg/mm²の強度。)である50～60Kg/mm²の強度を有し、かつ生体活性があり、表面層に剥離を生じることのない人工骨材の提供を目的としている。

「課題を解決するための手段」

上記課題を解決するための手段として、本発明の高強度人工骨材は、請求項1に記載したように、セラミック製高強度芯材の表面に、ヒドロキシアパタイト99～34重量%と、アルミナとジルコニアとチタニアのうちから選択される1種類あるいは2種類以上の添加セラミック1～66重量%

内ではこれを異物として認識せず、線維性コラーゲン膜を形成しないので、直接生体骨と結合させることができるなど優れた生体特性を有している。

しかしながら、このヒドロキシアパタイトは機械的強度の点で他のセラミック材料よりも劣るという問題があった。例えばヒドロキシアパタイトをHIP法(熱間静水圧焼結法)等の焼結技術を用いてヒドロキシアパタイト焼結体を作製しても、この焼結体の強度はアルミナ焼結体の半分にも達していない。

このヒドロキシアパタイト焼結体の強度向上を目的とした発明としては、特開昭64-24011号および特開平1-111763号公報記載の発明があり、これらの発明ではヒドロキシアパタイトとジルコニア、アルミナ、チタニア等との複合化を行い、強度の改良を行ったが、これら複合セラミックは強度の点で改良の余地が殺されていた。

また強度改良の方法としては、金属インプラント材またはセラミック材の表面にリン酸カルシウ

とからなる生体活性セラミックを被覆してなるものである。

また上記高強度人工骨材の製造方法としては、請求項2に記載したように、作製すべき人工骨材に対応した形状を有する型に、鑄込み成形法によってヒドロキシアパタイト99～34重量%と、アルミナとジルコニアとチタニアのうちから選択される1種類あるいは2種類以上の添加セラミック1～66重量%とからなる生体活性セラミック泥漿を着肉させて表面層を形成させ、次いで高強度芯材用セラミック泥漿を注入して複合体とし、次いでこの複合体を1300～1450℃で焼成する方法が好適に使用される。

「作用」

この高強度人工骨材は、高強度芯材の表面にヒドロキシアパタイトを含む生体活性セラミックの被覆を設けたことにより、生体活性が得られる。またこの生体活性セラミックは、ヒドロキシアパタイトと添加セラミックとからなるものなので、芯材のセラミックに強固に接合させることができ

る。

「実施例」

以下、図面を参照して本発明を詳細に説明する。

第1図は、請求項1に記載した発明の一実施例を示す図であって、図中符号1は高強度人工骨材(以下、人工骨材という)である。

この人工骨材1は、高強度芯材2の表面に、生体活性セラミックからなる被覆3を設けて構成されている。

上記高強度芯材2の材料としては、アルミナ、ジルコニアおよびこれらの混合セラミック原料などが使用され、特に芯材強度が50～60 Kg/cm²程度あるいはそれ以上の高強度材料が好適に使用される。

上記生体活性セラミックは、ヒドロキシアパタイト(以下、アパタイトという)99～34重量%と、アルミナとジルコニアとチタニアのうちから選択される1種類あるいは2種類以上の添加セラミック1～66重量%とからなる材料が使用される。アパタイトの量が99重量%以上で添加セラ

ミミックの量が1重量%以下であると、生体活性は得られるものの高強度芯材2との密着性が悪くなり、高強度芯材2から生体活性セラミックの被覆3が剥離してしまう不具合を生じるおそれがある。またアパタイトの量が34重量%以下で添加セラミックの量が66重量%以上であると、被覆3の高強度芯材2への密着性は良好となるものの、この被覆3の生体活性が悪くなってしまう。

また被覆3の表面は、平滑でなく細孔が多数形成された状態であることが望ましく、このように細孔が多数形成されることによって純アパタイトと同様の生体骨親和性を得ることができる。この細孔の直径平均値(以下、細孔径という)は0.2～5.0 μmの範囲であることが望ましい。細孔径が0.2 μm以下では生体骨親和性の効果が弱くなる。また細孔径を5.0 μm以上とすると、被覆3の強度が弱くなる。

またこの被覆3の厚さは特に限定されず、製造すべき人工骨材のサイズや種類によって、また被覆3による生体活性が十分に発揮される厚さに設定される。また人工骨材1における被覆3の厚さは一定でなくても良く、部分的に被覆3が厚い或いは薄い部分を形成することも可能である。

この人工骨材1は、セラミック製高強度芯材2の表面に、アパタイトを含む生体活性セラミックの被覆3を設けて構成したので、良好な生体骨親和性を有するとともに、生体インプラント材として必要とされる強度以上の強度を得ることができる。

なお第1図に示す実施例では、請求項1記載の発明を、人体骨格のうちの大腿骨に適用させた場合を示したが、この発明は大腿骨に限定されることなく他の人体骨格を構成する骨や股関節、膝関節、肩関節などの関節部分および歯根などの各生体インプラント材として適用させることもできる。

次に、請求項2に記載した発明を説明する。第2図ないし第6図は、この発明による製造方法を工程順に説明するための図である。

この製造方法により第1図に示す人工骨材1を製造するには、まず、製造すべき人工骨材1成型

用の型4を作製する(第2図)。この型4は、簡易に作製可能な石膏型でも良く、耐久性に優れ、鋳込みに適した他材料による型でも良い。

次いで、この型4内に、上述の生体活性セラミックを含む泥漿を流し込み、焼成後に希望の被覆3の厚さとなるように生体活性セラミックを着肉させ、この後に型4内の泥漿を排除し、型4の空間表面に生体活性セラミックの着肉5を形成する。すなわち排泥鋳込を行う。(第3図)

上記生体活性セラミックの泥漿は、アパタイトと添加セラミックとを複合化したものを仮焼した後粉砕した仮焼粉末を溶剤や有機系分散剤と共に流動容易な泥漿としたものが使用される。上記仮焼粉末の平均粒径は、10～150 μm程度とするのが望ましい。

型4内の着肉5の厚さは特に限定されず、焼成後の被覆3の所定の厚さが得られる厚さに設定される。例えば焼成後の被覆3の厚さを0.5～2.0mmとする場合には、着肉5の厚さを0.7～3.0mm程度に設定する。

次いで、生体活性セラミックからなる着肉5を形成した型4内に、高強度芯材2のセラミック原料を含む泥漿を流し込み、固形鑄込を行う。(第4図)

この泥漿は、先の生体活性セラミックを含むものと同様に、アルミナ、ジルコニアあるいはそれらの混合物からなる原料セラミック粉末を溶剤、有機系分散剤と共に泥漿としたものが使用される。これらの各鑄込操作の後、成型物を脱型し、更に乾燥させて、高強度芯材用セラミック原料6の表面に、生体活性セラミックが被覆された複合体を作製する。

次いで、複合体を1300~1450℃で焼成する。この焼成温度範囲で焼成することによって、生体活性セラミック中のアパタイトは他結晶系に変化することがない。焼成温度を1300℃以下とすると生体活性セラミックの被覆3と高強度芯材2との密着性が弱くなるとともに、高強度芯材2のセラミック原料であるアルミナやジルコニアなどの焼結度が低くなって高強度が得られない。また焼成温度

例えば、アパタイトとジルコニアの共沈法による各種混合比の試料を作製し、これらを同一条件で成形、焼成した後、水銀圧入法による細孔分布或いはSEMで観察すると、明らかに細孔径や細孔容積が異なってくる。アパタイト-ジルコニアの組成比と細孔径との関係の例示すれば、アパタイト34重量%、ジルコニア66重量%の場合の細孔径は0.25 μ m、アパタイト82~55重量%、ジルコニア18~45重量%の場合は1.0~5.0 μ m、アパタイト96.9重量%、ジルコニア3.1重量%の場合は0.14 μ m以下であった。

この製造方法では、生体活性セラミックの泥漿を型4に入れ、排泥鑄込を行って生体活性セラミック中空体の着肉5を形成し、次いで着肉5内に高強度芯材セラミック原料を鑄込成形して複合体とし、この複合体を1300~1450℃で焼成して人工骨材1を作製することにより、高強度芯材2に生体活性セラミックを強固に密着させることができ、高強度で生体活性を有する人工骨材を作製することができる。

を1450℃以上とするとアパタイト中に強度の低い α -TCP(tricalcium phosphate)が生成して被覆3の強度低下を招いてしまうことになる。

また焼成時間は高強度芯材2および被覆3の材料、複合体の大きさ等の条件によって適宜設定されるが、通常1~数時間程度で行なわれる。

この焼成処理によって、第5図に示すように高強度芯材2の表面に、アパタイトを含む生体活性セラミックの被覆3が設けられた人工骨材7が作製される。この例によって作製された人工骨材7は、第6図に示すように、柄の部分を生体骨8に挿入して双方を接続させて生体インプラント材として用いられる。

ところで、先のように作製される人工骨材7の被覆3に形成される細孔径は、生体活性セラミックの泥漿中のセラミック粒径を大きく或いは小さくすることによって調整することができるが、生体活性セラミック中のアパタイトと、アルミナ、ジルコニア、チタニア等添加セラミックとの比率を調整することによっても調整することができる。

また鑄込み成形法を用いて高強度芯材セラミック表面に生体活性セラミックの被覆を形成するので、石膏や代替材などの鑄型を自由に選択することができ、石膏鑄型を用いて人工骨材を低コストで少量生産し、また金属鑄型を用いて同一形状の人工骨材を大量生産することができるなど、人工骨材の製造を容易化することができる。

また生体活性セラミックのアパタイトと添加セラミックの比率を調整することによって、被覆3の細孔径を調整することができるので、細孔径を適宜に設定し、生体活性、特に生体骨との親和性に優れた人工骨材を製造することができる。

以下、製造例を記し、本発明の効果を一層明瞭にする。

(製造例1)

リン酸第二アンモニウム、硝酸カルシウム、硝酸ジルコニルとアンモニアよりなる塩類より、共沈法でアパタイト34重量%、ジルコニア66重量%の組成の沈殿を作製し、これを乾燥、仮焼し、更に粉砕して平均粒径100 μ mの粉末を作製した。

この粉末にポリアクリル酸アンモニウム塩(有機系分散剤)と水(溶剤)を加えて混合し、泥漿を作製した。この泥漿を、石膏鑄型に形成した直径2cm、深さ10cmの円筒状空間に流し込み、約10分間着肉させ、この後型内の泥漿を排泥した。排泥後の型内には約2mm厚の生体活性セラミックが着肉していた。次に、この中にジルコニア粉末、水、上記分散剤とを混合して作製した泥漿を流し込み、泥漿を追加しながら固型鑄込を行った。60分放置後、型内の複合体を脱型し、2日間室温乾燥させた。乾燥後、複合体を1430℃で3時間焼成し、人工骨材を得た。

得られた人工骨材の外観は、被覆剥離が全く見られず、また機械的剥離テストでも十分使用に耐えることが確認された。また内部のジルコニア層(高強度芯材)部分を切り出し、曲げ強度を測定した結果、曲げ強度は85kg/mm²であった。

(製造例2)

上記共沈法による生体活性セラミックにおいて硝酸ジルコニルの代わりに硝酸アルミニウムを用

材を切り取って曲げ強度を測定した結果、曲げ強度は73kg/mm²であった。

「発明の効果」

以上説明したように、本発明は上記構成としたことにより、次のような効果を奏する。

本発明の人工骨材は、セラミック製高強度芯材の表面に、アパタイトを含む生体活性セラミックの被覆を設けて構成したので、良好な生体骨親和性を有するとともに、生体インプラント材として必要とされる強度以上の強度を得ることができる。

また、本発明による製造方法では、生体活性セラミックの泥漿を型に入れ、排泥鑄込を行って生体活性セラミック中空体を形成し、次いで高強度芯材セラミック原料を固型鑄込して複合体とし、この複合体を1300～1450℃で焼成して人工骨材1を作製することにより、高強度芯材に生体活性セラミックを強固に密着させることができ、高強度で生体活性を有する人工骨材を作製することができる。

また鑄込み成形法を用いて高強度芯材セラミッ

い、アパタイト34重量%、アルミナ66重量%の組成の粉末を作製し、製造例1と同様の操作によって石膏鑄型内に生体活性セラミックを着肉させた。次に、アルミナ(大明化学工業(株)製 タイミクロンTM-D)を含む泥漿を流し込んで固型鑄込を行って、高強度芯材をアルミナとした複合体を作製した。この複合体を脱型し2日間乾燥させた後、1350℃で2時間焼成して人工骨材を得た。得られた人工骨材の外観は、被覆剥離が全く見られず、また機械的剥離テストでも十分使用に耐えることが確認された。またX線回折の結果、被覆中のアパタイトの変質は認められなかった。

(製造例3)

製造例1に記載した共沈法により、アパタイト82重量%、ジルコニア18重量%の粉末を作製し、この他は製造例2と同様の操作によって、アルミナ芯材表面に、上記組成の生体活性セラミック被覆が設けられた人工骨材を作製した。

得られた人工骨材は、外観および剥離テストで異常は認められなかった。また内部のアルミナ芯

材表面に生体活性セラミックの被覆を形成するので、石膏鑄型や金属鑄型などの鑄型を自由に選択することができ、人工骨材の製造を容易化することができる。

また生体活性セラミックのアパタイトと添加セラミックの比率を調整することによって被覆の細孔径を調整することができるので、細孔ポイド径を適宜に設定して生体活性、特に生体骨との親和性に優れた人工骨材を製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の人工骨材の一実施例を示す外観図、第2図ないし第5図は本発明による人工骨材の製造方法を工程順に説明するための図、第6図はこの人工骨材の使用例を示す外観図である。

1…人工骨材、2…高強度芯材、3…生体活性セラミックの被覆、4…型、5…着肉(表面層)、6…高強度芯材セラミック原料、7…人工骨材。

出願人 日揮株式会社

